

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166474

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/038  
C08L 33/06  
G03F 7/004  
H01L 21/027  
// (C08L 33/06  
C08L 25:18 )

(21)Application number : 11-344911

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 03.12.1999

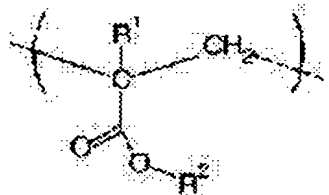
(72)Inventor : NISHIMURA YUKIO  
KOBAYASHI HIDEKAZU  
SHIOTANI TAKEO  
SHIMOKAWA TSUTOMU

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a radiation sensitive resin composition useful as an excellent chemical amplification type resist which prevents a change of the line width of a resist pattern and the formation of T shape due to the time elapsed from exposure until heating after exposure [post-exposure delay(PED)], reduces the difference in light exposure between the upper and lower parts of a resist film by making the absorption of the composition to radiation as small as possible and retains rectangularity even in a very small pattern size.

**SOLUTION:** The radiation sensitive resin composition contains a copolymer containing repeating units of formula 1 (where R<sup>1</sup> is H or methyl; and R<sup>2</sup> is a  $\geq 10$ C alicyclic alkyl having a functional group) and  $\leq 50$  wt.% repeating units of hydroxystyrenes and a radiation sensitive acid generating agent.



- (1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

: :

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-166474  
(P2001-166474A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		(C 0 8 L 33/06	
// (C 0 8 L 33/06		25: 18)	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-344911

(22) 出願日 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西村 幸生

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

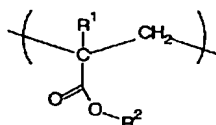
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 露光後の加熱処理までの引き置き時間 (P E D) によりレジストパターンが線幅の変化を生じたり T 型形状になったりすることがなく、感放射線性樹脂組成物の放射線に対する吸収をできるだけ小さくすることでレジスト膜上部と下部の露光量の差を軽減し、超微細なパターンサイズにおいても矩形性を保つ、優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式 (1)

【化1】



... (1)

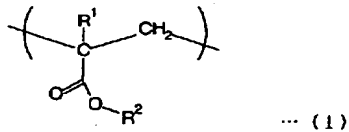
ここで、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基でありそしてR<sup>2</sup>は官能基を有し且つ炭素数10以上である脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位と50重量%以下のヒドロキシスチレン類の繰返し単位を含有してなる共重

合体および感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

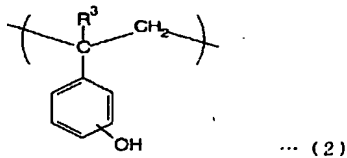
## 【請求項 1】 下記式 (1)

## 【化 1】



ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²は官能基を有し且つ炭素数10以上である脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位と下記式 (2)

## 【化 2】



ここで、R³は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位を含有してなりそして上記式 (2) で表される繰返し単位の含有量が50重量%以下である共重合体および感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にKrFおよびArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線に適したレジストとして、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。従来、このような化学増幅型レジストに特有の問題として、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（以下、「PED」という。）により、レジストパターンの線幅が変化したりあるいはT型形状になったりするなどの点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシステレン系繰返し単位、(メタ)アクリル酸t-ブチルからなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重合体を用いた化学増幅型感放射線性樹脂組成物（特開平7-209868号公報参照）を始めとして、デバイス製造への適用に耐え得る化学増幅型レジストが種々提案されてきた。しかしながら、現在のデバイスの微細化に伴い

化学増幅型レジストにおいて、現在の矩形性を保ちつつ高感度な感放射線性樹脂組成物を実現するには、その組成物の大半を占める共重合体の放射線に対する吸収の大きさが無視できなくなっており、今以上に微細なパターンサイズのデバイス製造に適用することが困難となってきた。

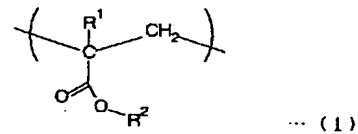
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来技術における前記状況に鑑み、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、感放射線性樹脂組成物の放射線に対する吸収をできるだけ小さくすることでレジスト膜上部と下部の露光量の差を軽減し、超微細なパターンサイズにおいても矩形性を保つ、優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、KrFおよびArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対して、高感度（低露光エネルギー量）であり、かつ解像性能に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

## 【0004】

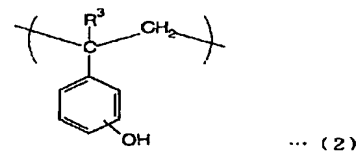
【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、下記式 (1)

## 【化 3】



ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²は官能基を有し且つ炭素数10以上である脂環式アルキル基である、で表される繰返し単位と下記式 (2)

## 【化 4】



ここで、R³は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位を含有してなりそして上記式 (2) で表される繰返し単位の含有量が50重量%以下である共重合体および感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

## 【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。

## (A) 共重合体

本発明における (A) 成分は、前記繰返し単位 (1) および前記繰返し単位 (2) を含有する共重合体 (以

下、「(A) 共重合体」という。) からなる。繰返し単位 (1) を表す式 (1) において、 $R^2$  の官能基を有し且つ炭素数 10 以上の脂環式アルキル基としては、例えば、3-ヒドロキシアダマンチル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンチル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンチル基、2-n-プロピル-3-ヒドロキシアダマンチル基、2-イソプロピル-3-アダマンチル基等のアダマンチル基誘導体；8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン-3-メチル基等ノルボルネン誘導体を挙げることができる。 $R^2$  としては、特に、3-ヒドロキシアダマンチル基、8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン-3-メチル基等が好ましい。

【0006】官能基としては、上記の如きヒドロキシル基が好ましい。(A) 共重合体中の繰返し単位 (1) の含有量は、好ましくは 90 重量%以下、より好ましくは 80 重量%以下、さらに好ましくは 30~70 重量%である。繰返し単位 (2) を表す式 (2) としては、特に、p-ヒドロキsstチレン等に由来する単位が好ましい。(A) 共重合体中の繰返し単位 (2) の含有量は、50 重量%以下であり、好ましくは 10~50 重量%である。(A) 共重合体において、繰返し単位 (1) および繰返し単位 (2) は、それぞれ単独でまたは 2 種以上で存在することができる。(A) 共重合体は、繰返し単位 (1) および繰返し単位 (2) の他にさらに他の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位」という) を 1 種以上有することができる。

【0007】他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン等のビニル芳香族化合物；

【0008】p-(1-メトキシエトキシ) スチレン、p-(1-エトキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシエトキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシエトキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、

【0009】p-(1-メトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-t-ブト

キシプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) プロポキシ} スチレン、p-(1-メトキシブトキシ) スチレン、p-(1-エトキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシブトキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシブトキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) ブトキシ} スチレン、

【0010】p-(1-メトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロポキシ} スチレン、

【0011】p-(1-メトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-エトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) ペンチルオキシ} スチレン、

【0012】p-(1-メトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1

(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシブトキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ) ブトキシ} スチレン。

【0016】p-(1-メチル-1-メトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチロキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチロキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ-2-メチルプロポキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロポキシ} スチレン。

【0017】 p- (1-メチル-1-メトキシペンチル  
 オキシ) スチレン、 p- (1-メチル-1-エトキシペ  
 ンチルオキシ) スチレン、 p- (1-メチル-1-n-  
 プロポキシペンチルオキシ) スチレン、 p- (1-メチ  
 ル-1-i-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、 p-  
 (1-メチル-1-n-ブトキシペンチルオキシ) ス  
 チレン、 p- (1-メチル-1-t-ブトキシペンチル  
 オキシ) スチレン、 p- (1-メチル-1-n-ペンチ  
 ルオキシペンチルオキシ) スチレン、 p- (1-メチル  
 -1-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、  
 p- (1-メチル-1-シクロペンチルオキシペンチル  
 オキシ) スチレン、 p- (1-メチル-1-シクロヘキ  
 シルオキシペンチルオキシ) スチレン、 p- (1-メチ  
 ル-1-ベンジルオキシペンチルオキシ) スチレン、 p  
 - {1-メチル-1- (1'-ナフチルメトキシ) ペン  
 チルオキシ} スチレン。

【0018】p-(1-メチル-1-メトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシ-2,2-ジメチルプロポキシ) スチレン

ン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)-2, 2-ジメチルプロポキシ} スチレン、

【0019】メトキシカルボニルオキシスチレン、エトキシカルボニルオキシスチレン、n-プロピルオキシカルボニルオキシスチレン、i-プロピルオキシカルボニルオキシスチレン、n-ブトキシカルボニルオキシスチレン、i-ブトキシカルボニルオキシスチレン、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシスチレン、メトキシカルボニルメトキシスチレン、エトキシカルボニルメトキシスチレン、n-プロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、i-プロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、n-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、i-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、t-ブトキシカルボニルメトキシスチレン、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシスチレン、

【0020】(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはそれらの酸無水物類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、i-プロピルエステル、n-ブチルエステル、i-ブチルエステル、sec-ブチルエステル、t-ブチルエステル、n-アミルエステル、n-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソボロニルエステル、トリシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステル、2-エチル-2-アダマンチルエステル、2-n-プロピルアダマンチルエステル等のエステル類；

【0021】(メタ)アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類；

(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；(メタ)アリールアルコール等の不飽和アルコール類や、N-ビニルアニリン、ビニルピリジン類、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニ

ルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等を挙げることができる。

【0022】これらの単官能性単量体のうち、スチレン、p-t-ブトキシスチレン、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンチル、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)エトキシ}スチレン、p-(1-メチル-1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)プロポキシ}スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン等が好ましい。

【0023】(A)共重合体における他の繰り返し単位の含有量は、好ましくは50重量%以下、より好ましくは5~50重量%である。また、上記(A)共重合体は、これら繰り返し単位とは別に、他の繰り返し単位として分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体を1種以上含有することができる。分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル類；エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との付加物類；分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との縮合物類等を挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのほか、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物あるいはプロピルグリコール付加物のジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコール(誘導体)ジ(メタ)アクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸二付加物等のエポキシ(メタ)アクリレ

ート類等を挙げることができる。

【0024】これらの多官能性単量体のうち、特に、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸二付加物等が好ましい。他の繰返し単位を与える単量体として、多官能性単量体を用いることにより、(A)共重合体中に適度の架橋構造を導入して、重合体分子鎖の運動性を低下させ、それにより熱変形を抑制して、耐熱性などを改良することができる。また、多官能性単量体により導入される架橋構造が酸解離性を有する場合は、直鎖状樹脂の場合や架橋構造が酸解離性をもたない場合と比べて、露光による分子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上させることもできる。

【0025】多官能性単量体の(A)共重合体中の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは1~7重量%である。(A)共重合体は、例えば下記(イ)~(ハ)等の方法により製造することができる。

(イ)アセトキシスチレン類と繰返し単位(1)とを、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したのち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセチル基を選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

【0026】(ロ)  $t$ -ブトキシスチレン類と繰返し単位(1)を、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したり、リビングアニオン重合したのち、酸性触媒を用いて、共重合体中の  $t$ -ブチル基を全体的にまたは選択的に加水分解および/または加溶媒分解して製造する方法。

(ハ)繰返し単位(1)と繰返し単位(2)とを、場合により他の繰返し単位に対応する単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により製造する方法。

【0027】(A)共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 $M_w$ 」という。)は、次のとおりである。多官能性単量体による架橋構造をもたない

(A)共重合体の $M_w$ は、好ましくは1,000~10,000、より好ましくは3,000~40,000、さらに好ましくは3,000~30,000である。この場合、共重合体(A)の $M_w$ が1,000未満である

と、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

【0028】多官能性単量体による架橋構造をもたない(A)共重合体の $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「 $M_n$ 」という。)との比( $M_w/M_n$ )は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~4.0、さらに好ましくは1.0~3.0である。また、多官能性単量体による架橋構造を有する(A)共重合体の $M_w$ は、好ましくは3,000~500,000、より好ましくは5,000~400,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。この場合、(A)共重合体の $M_w$ が3,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、レジストとしての現像性を低下させ、現像欠陥を促進する傾向がある。多官能性単量体による架橋構造を有する(A)共重合体の $M_w/M_n$ は、好ましくは1.5~20.0、より好ましくは1.5~15.0である。

#### 【0029】(B)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される(B)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、露光により酸を発生する化合物からなる。このような酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジスルフォニルジアゾメタン化合物、⑥ジスルフォニルメタン化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の例を以下に示す。

【0030】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、



【0031】ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタン  
スルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロ  
メタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフル  
オロオクタンズルホネート、ジフェニルヨードニウムピ  
レンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベ  
ンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トル  
エンズルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼン  
スルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファ  
ースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンズル  
ホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチ  
ルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-  
トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル  
ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0032】ジ(p-トルイル)ヨードニウムノナフル  
オロブタンズルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニ  
ウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p-トルイ  
ル)ヨードニウムパーフルオロオクタンズルホネート、  
ジ(p-トルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、  
ジ(p-トルイル)ヨードニウムドデシルベンゼンスル  
ホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムp-トル  
エンズルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウムベン  
ゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨードニウム1  
0-カンファースルホネート、ジ(p-トルイル)ヨ  
ードニウムオクタンズルホネート、ジ(p-トルイル)ヨ  
ードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
ート、ジ(p-トルイル)ヨードニウム4-トリフルオロ  
メチルベンゼンスルホネート、ジ(p-トルイル)ヨ  
ードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0033】ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニ  
ウムノナフルオロブタンズルホネート、ジ(3,4-ジ  
メチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスル  
ホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウ  
ムパーフルオロオクタンズルホネート、ジ(3,4-ジ  
メチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ  
(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムドデシルベ  
ンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)  
ヨードニウムp-トルエンズルホネート、ジ(3,4-  
ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネ  
ート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム10  
-カンファースルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェ  
ニル)ヨードニウムオクタンズルホネート、ジ(3,4  
-ジメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメ  
チルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェ  
ニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニ  
ウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0034】p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウ  
ムノナフルオロブタンズルホネート、p-ニトロフェ  
ニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホ  
ネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパー

フルオロオクタンズルホネート、p-ニトロフェニル・  
フェニルヨードニウムピレンスルホネート、p-ニトロ  
フェニル・フェニルヨードニウムドデシルベンゼン  
スルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム  
p-トルエンズルホネート、p-ニトロフェニル・フェ  
ニルヨードニウムベンゼンスルホネート、p-ニトロフ  
ェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホ  
ネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムオ  
クタンズルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨ  
ードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
ート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム4-ト  
リフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ニトロフ  
ェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼン  
スルホネート、

【0035】ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムノ  
ナフルオロブタンズルホネート、ジ(m-ニトロフェ  
ニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ  
(m-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロオク  
タンズルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニ  
ウムピレンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨ  
ードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジ(m-ニ  
トロフェニル)ヨードニウムp-トルエンズルホネ  
ート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼン  
スルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウム1  
0-カンファースルホネート、ジ(m-ニトロフェ  
ニル)ヨードニウムオクタンズルホネート、ジ(m-ニ  
トロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベ  
ンゼンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨード  
ニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ  
(m-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロベン  
ゼンスルホネート、

【0036】メトキシフェニル・フェニルヨードニウ  
ムノナフルオロブタンズルホネート、メトキシフェ  
ニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホ  
ネート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフル  
オロオクタンズルホネート、メトキシフェニル・フェ  
ニルヨードニウムピレンスルホネート、メトキシフェ  
ニル・フェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホ  
ネート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-トル  
エンズルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨ  
ードニウムベンゼンスルホネート、メトキシフェ  
ニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホ  
ネート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウムオ  
クタンズルホネート、メトキシフェニル・フェニルヨ  
ードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホ  
ネート、メトキシフェニル・フェニルヨードニウム4-ト  
リフルオロメチルベンゼンスルホネート、メトキシフ  
ェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチル  
ベンゼンスルホネート、メトキシフェニル・フェニル  
ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0037】ジ(p-クロロフェニル)ヨードニウムノ  
ナフルオロブタンズルホネート、ジ(p-クロロフェ

14

10

20

30

40

【0043】4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムナフオロブタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレン

10

20

30

50

【0049】p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレン  
スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、p-ヒ  
ドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフ

ルオロメタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-ートルエンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムオクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0050】フェニルビフェニレンスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムp-ートルエンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムオクタンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニルビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0051】(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムp-ートルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0052】4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジノナフルオロブタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジトリフルオロメタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジパーフルオロオクタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジピレンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジp-ートルエンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ10-カンファースルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジオクタンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジパーフルオロベンゼンスルホネート、等を挙げることができる。

【0053】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

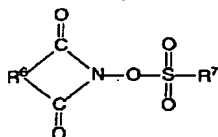
【0054】③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドシルスルホネート等を挙げることができる。

【0055】④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(8)

【0056】

【化5】

19



【0057】(式中、 $R^6$ はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 $R^7$ はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0058】スルホンイミド化合物の具体例としては、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(トリフルオロメチルスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0059】 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(10-カンファースルホンオキシ)ナフチルイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(オクタンスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0060】 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,

20

3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0061】 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0062】 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0063】 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)ジフェニルマレイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、 $N$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホンオキシ)ナフチルイミド、

【0064】 $N$ -(ナフタレンスルホンオキシ)スクシンイミド、 $N$ -(ナフタレンスルホンオキシ)フタルイミド、 $N$ -(ナフタレンスルホンオキシ)ジフェ

ニルマレイミド、N-（ナフタレンスルホニルオキシ）  
 ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカル  
 ボキシイミド、N-（ナフタレンスルホニルオキシ）  
 -7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-  
 2,3-ジカルボキシイミド、N-（ナフタレンスルホ  
 ニルオキシ）ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-  
 オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（ナフタレ  
 ンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

【0065】N-（ノナフルオロブチルスルホニルオキ  
 シ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロブチルスル  
 ホニルオキシ）フタルイミド、N-（ノナフルオロブチ  
 ルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ノナ  
 フルオロブチルスルホニルオキシ）ビシクロ [2.2.  
 1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、  
 N-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）-7-オ  
 キサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-  
 ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロブチルスル  
 ホニルオキシ）ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-  
 オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフル  
 オロブチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

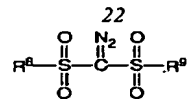
【0066】N-（パーフルオロオクタンスルホニルオ  
 キシ）スクシンイミド、N-（パーフルオロオクタンス  
 ルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフルオロオ  
 クタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-  
 （パーフルオロオクタンスルホニルオキシ）ビシクロ  
 [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシ  
 イミド、N-（パーフルオロオクタンスルホニルオキ  
 シ）-7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エ  
 ン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ  
 オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ [2.2.1] ヘプ  
 タン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-  
 （パーフルオロオクタンスルホニルオキシ）ナフチル  
 イミド、

【0067】N-（ベンゼンスルホニルオキシ）スクシ  
 ンイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）フタルイ  
 ミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマ  
 レイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ  
 [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシ  
 イミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキ  
 サビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジ  
 カルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）  
 ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-5,6-オキシ-2,3  
 -ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキ  
 シ）ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0068】⑤ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化  
 合物としては、例えば、下記式 (9)

【0069】

【化6】



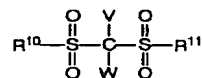
（式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、互いに同一でも異なってもよ  
 く、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル  
 基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。）で  
 表される化合物を挙げることができる。

【0070】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス  
 （トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス  
 （シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス  
 （フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トル  
 エンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチ  
 ルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニ  
 ル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス（p-  
 トルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス  
 （p-クロロベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、シク  
 ロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾ  
 メタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（1,1-  
 ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス  
 （1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（1-メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビ  
 ス（3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ [5,  
 5] ドデカン-8-スルホニル）ジアゾメタン、ビス  
 （1,4-ジオキサスピロ [4,5] デカン-7-スル  
 ホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0071】⑥ジスルフォニルメタン化合物：ジスル  
 フォニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (10)

【0072】

【化7】



【0073】〔式中、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、相互に同一でも  
 異なってもよく、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪  
 族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラ  
 ルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を  
 示し、VおよびWは、相互に同一でも異なってもよく、ア  
 リール基、水素原子、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂  
 肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有  
 機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリ  
 ル基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なく  
 とも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成し  
 ているか、あるいはVとWが相互に連結して式8で表さ  
 れる基を形成している。〕

【0074】

【化8】



【0075】（但し、V' およびW' は相互に同一でも

異なってもよく、かつ複数存在するV' およびW' はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV' とW' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、nは2～10の整数である。)

【0076】前記酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～15重量部である。

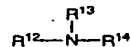
#### 【0077】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0078】このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(12)

【0079】

【化9】



【0080】〔式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基(アルキル基、アリール基、アラルキル基等の水素原子が、例えば、ヒドロキシ基など、官能基で置換されている場合を含む)を示す。〕

【0081】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0082】含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリー-n-ペンチルアミン、ト

リー-n-ヘキシルアミン、トリー-n-ヘプチルアミン、トリー-n-オクチルアミン、トリー-n-ノニルアミン、トリー-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0083】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0084】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることが

できる。

【0085】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0086】他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファックスF171、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。

【0087】界面活性剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは2重量部以下である。また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。

【0088】増感剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、好ましくは50重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加

剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0089】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば1~50重量%、好ましくは5~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；ぎ酸n-アミル、ぎ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホ



ルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクソン等のラクトン類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。

#### 【0090】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行った後、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線として、酸発生剤の種類に応じ、例えば、ArFエキシマレーザ（波長193nm）やKrFエキシマレーザ（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択し使用する。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0091】本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、70～160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベークの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。その後、アルカリ現像液で10～50℃、10～200秒、好ましくは15～30℃、15～100秒、特に好ましくは20～25℃、15～90秒の条件で現像することにより所定のレジストパターンを形成させる。

【0092】前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキッド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

#### 【0093】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの

実施例に何ら制約されるものではない。

#### 【0094】実施例1～10、比較例1

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザ照射装置（商品名NSR-2205EX12A）を用い、KrFエキシマレーザ（波長248nm）をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザに替えて、簡易型の電子線直描装置（50KeV）を用い、電子線をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド水溶液を用いて現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。ここで、MwとMw/Mnの測定および各レジストの評価はレジストの評価は、下記の要領で実施した。

#### 【0095】MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

#### 感度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で評価した。

#### 【0096】解像度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を解像度とした。

#### 40 透過率

組成物を円形石英版にスピンコート後、プレベークにより石英版上にレジスト膜を形成させ、UV吸光度測定により形成されたそのレジスト膜の248nmでの透過率を測定した。その時の膜厚を蝕進式膜厚測定装置により測定後、透過率を5000Åに規格化した値を示した。

#### 【0097】PED安定性

露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅0.22μmのライン・

アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を形成したとき、パターン上部の線幅 (L t o p) を走査型電子顕微 \*

$$0.22 \times 0.85 < L t o p < 0.22 \times 1.1 : \text{良好}$$

$$0.22 \times 0.85 \geq L t o p$$

$$0.22 \times 1.1 \leq L t o p$$

【0098】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

【0099】(A) 共重合体

A-1: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシ-1-アダマンタノール/t-ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=45/45/10: Mw=14000)

A-2: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシ-1-アダマンタノール/p-t-ブトキシスチレンとの共重合体 (共重合比=45/40/15: Mw=32000)

A-3: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシメチル-8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン/p-t-ブトキシスチレンとの共重合体 (共重合比=40/40/20: Mw=13000)

A-4: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシメチル-8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン/p-t-ブトキシスチレン/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレートとの共重合体 (共重合比=40/45/10/5: Mw=33000)

A-5: 4

-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシメチル-8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン/2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンチルとの共重合体 (共重合比=45/45/10: Mw=13000)

A-6: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシ-1-アダマンタノール/2-アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンチルとの共重合体 (共重合比=45/45/10: Mw=13000)

A-7: 4-ヒドロキシスチレン/3-アクリロイルオキシメチル-8 (9)-ヒドロキシテトラシクロデカン/4-(1-エトキシエトキシ) スチレン/t-ブチ

\*鏡にて測定して、下記基準で評価した。

: 細り不良

: 太り不良

ルアクリレートとの共重合体 (共重合比=45/40/15)

A-8: 4-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブチルアクリレートとの共重合体 (共重合比=60/20/20: Mw=13000)

【0100】(B) 酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2: N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

B-3: ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネート

B-4: ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-5: ビス (1,4-ジオキサスピロ [4.5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン

(C) 酸拡散制御剤

C-1: N, N, N', N'-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン

C-2: 2-フェニルベンズイミダゾール

C-3: トリオクチルアミン

C-4: トリエタノールアミン

C-5: 4-フェニルピリジン

(D) 溶剤

D-1: 乳酸エチル

D-2: エチル-3-エトキシプロピオネート

D-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-4: メチルアミルケトン

【0101】

【表1】

	酸解離性基含有樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤(D) (部)
実施例1	A-1(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例2	A-1(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例3	A-2(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-3(0.3)	D-1(400) D-2(150)
実施例4	A-2(100)	B-1(10.0)	C-3(0.1)	D-1(400) D-3(150)
実施例5	A-3(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例6	A-4(100)	B-2(10.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-4(150)
実施例7	A-5(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)
実施例8	A-6(100)	B-2(10.0) B-3(2.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-4(150)
実施例9	A-7(100)	B-1(2.0) B-5(8.0)	C-2(0.1)	D-1(400) D-3(150)
比較例1	A-8(100)	B-3(2.2) B-4(2.4)	C-1(0.2)	D-1(400) D-2(150)

【0102】

【表2】

	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
実施例1	130	60	KrF エキシマレーザー(*1)	130	90
実施例2	130	90	同上	90	90
実施例3	120	90	同上	130	60
実施例4	140	90	電子線(*2)	140	90
実施例5	140	60	KrF エキシマレーザー	130	90
実施例6	130	60	同上	120	90
実施例7	130	90	同上	150	90
実施例8	130	90	同上	110	90
実施例9	90	90	同上	110	90
比較例1	140	90	同上	140	90

(\*1)(株)ニコン製KrFエキシマステッパー NSR-2205EX12A (NA=0.55)を使用  
 (\*2)簡易型の電子線直描装置(加速電圧50KeV)を使用

【0103】

【表3】

	感度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	透過率 @5000A	PED安定性
実施例1	24mJ/cm <sup>2</sup>	0.20	85%	良好
実施例2	27mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	87%	良好
実施例3	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.20	82%	良好
実施例4	3 $\mu\text{C}$ /cm <sup>2</sup>	0.18	80%	良好
実施例5	31mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	84%	良好
実施例6	27mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	89%	良好
実施例7	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	83%	良好
実施例8	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	88%	良好
実施例9	26mJ/cm <sup>2</sup>	0.18	90%	良好
比較例1	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.22	65%	太り不良

## 【0104】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、感放射線性樹脂組成物の放射線に対する吸収を出来るだけ小さくすることでレジスト膜上部と下部の露光量の差を軽減し、超微細なパターンサイズにおいても矩形性を保ち、超微細なパター

ンサイズにおいても適用可能となる優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコト\* (参考)

C 0 8 L 25:18)

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72) 発明者 塩谷 健夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04

AC08 AD03 BE00 BE07 BE10

BF02 BF14 BF15 CB14 CB17

(72) 発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

CB52 FA12 FA17

4J002 BC12X BG07W GP03